

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 208 187
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86108515.7

(51) Int. Cl.⁴: **C 08 F 291/02**
C 08 L 77/00

(22) Anmeldetag: 23.06.86

(30) Priorität: 06.07.85 DE 3524234

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.01.87 Patentblatt 87/3

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL SE

(71) Anmelder: BAYERAG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Lindner, Christian, Dr.
Riehler Strasse 200
D-5000 Köln 60(DE)

(72) Erfinder: Wittmann, Dieter, Dr.
Doerperhofstrasse 15
D-4150 Krefeld(DE)

(72) Erfinder: Trabert, Ludwig, Dr.
Leydelstrasse 67
D-4150 Krefeld(DE)

(72) Erfinder: Söling, Carlhans, Dr.
Carl-Leverkus-Strasse 10
D-5068 Odenthal(DE)

(72) Erfinder: Bartl, Herbert, Dr.
Eichendorffweg 10
D-5068 Odenthal(DE)

(72) Erfinder: Ott, Karl-Heinz, Dr.
Paul-Klee-Strasse 54
D-5090 Leverkusen(DE)

(54) Neue Pfropfpolymerisate und deren Abmischungen mit Polyamiden.

(57) Neue Pfropfpolymerisate auf der Basis von Elastomeren als Pfropfgrundlage und aufgepfropften Vinylmonomeren, deren Herstellung und Abmischungen mit speziellen thermoplastischen Kunststoffen.

EP 0 208 187 A2

0208187

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung Str/Ke-c

10

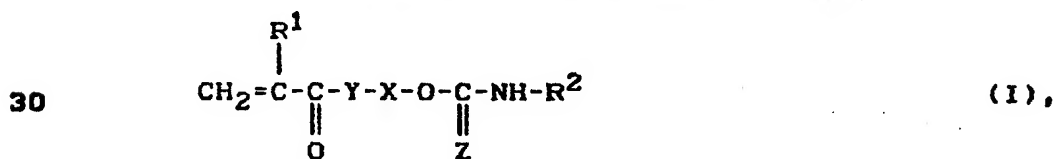
Neue Pfropfpolymerisate und deren Abmischungen mit
Polyamiden

15 Die Erfindung betrifft neue Pfropfpolymerisate auf der
Basis von Elastomeren als Pfropfgrundlage und aufgepfropf-
ten Vinylmonomeren, deren Herstellung und Abmischungen mit
speziellen thermoplastischen Kunststoffen.

20 Insbesondere sind dies neue Pfropfcopolymerisate herge-
stellt aus

1. einer Elastomerkomponente mit Glasübergangstempera-
turen $< 0^{\circ}\text{C}$, insbesondere $< -20^{\circ}\text{C}$, als Pfropfgrundlage
25 und

2. Pfropfmonomeren der allgemeinen Formel I



in der

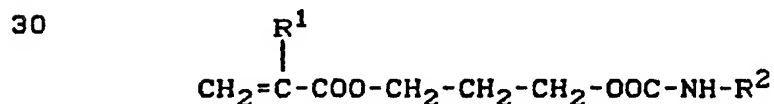
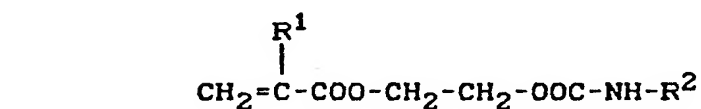
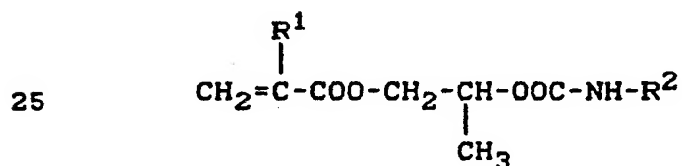
35 R^1 für H oder einen C_1 - C_4 -Alkylrest, vorzugsweise
H oder CH_3 ,

0208187

- 5 R^2 für einen C_1-C_{20} -Alkyl- oder einen C_6-C_{18} -
Arylrest, der gegebenenfalls mit Alkylgruppen
oder O- oder N-haltigen Gruppen substituiert
sein kann,
- 10 Y für eine -O- oder eine -NH-Gruppe, vorzugsweise
-O-
- X für einen C_2-C_{10} -Alkylenrest, vorzugsweise einen
 C_2-C_6 -Alkylenrest und
- 15 Z für O oder S, vorzugsweise O,

steht und deren Abmischungen mit Polyamiden.

20 Besonders geeignete Pfropfmonomere der allgemeinen Formel
(I) sind Additionsprodukte aus Hydroxyalkylestern von
Acrylsäure oder Methacrylsäure und Monoisocyanaten, wie
z.B.



35 Besonders bevorzugte Verbindungen (I) sind solche, die im
Molekül Urethangruppen aufweisen, die sich von einem

- 5 aliphatischen Monoisocyanat ableiten, wie z.B. Additions-
 produkte aus Hydroxyalkylestern von (Meth)-Acrylsäure und
 Alkylisocyanaten, insbesondere auf der Basis von Ethyl-,
 Propyl-, Cyclohexylisocyanat, Stearylisocyanat oder
 tert.-Butylisocyanat.
- 10 Bevorzugte Pfropfpolymerisate werden aus
- 8 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 75 Gew.-% der
 Pfropfgrundlage und
 15 92 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 25 Gew.-% aufzu-
 pfropfenden Monomeren hergestellt, die
 aus
 0,1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise
 0,5 bis 20 Gew.-% aus Monomeren der
 allgemeinen Formel (I) und 0 bis
 20 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 99,5 bis
 80 Gew.-% weiteren α,β -ungesättigten
 Monomeren bestehen.
- 25 Die zur Pfropfcopolymerisation in Mischung mit wenigstens
 einem Monomeren (I) gegebenenfalls einsetzbaren olefinisch
 einfach ungesättigten Monomeren sind solche, die radika-
 lisch polymerisierbar und zur Copolymerisation mit den
 Monomeren der Formel (I) fähig sind. Bevorzugt werden
 Vinyl- oder Vinylidenmonomere, besonders bevorzugt Mono-
 30 mere aus der Klasse der Styrole, wie Styrol, α -Methylsty-
 rol, p-Methylstyrol, Halogenstyrole, α,β -ungesättigten
 Nitrile, wie Acrylnitril oder Methacrylnitril, Acrylate,

0208187

5 wie Acrylsäurealkylester mit bis zu 12 C-Atomen in der
Estergruppe sowie die entsprechenden Methacrylate;
Methacrylsäure, Acrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid,
Vinylacetat, Vinylpropionat, α -Olefine wie Ethylen,
Propylen, Butadien, Chloropren, Vinylchlorid sowie auch
Maleinsäurederivate wie Maleinsäureanhydrid eingesetzt.

10

Die in den erfindungsgemäßen Pfropfcopolymerisaten vorlie-
genden Elastomerkomponenten sind Elastomere mit Glasüber-
gangstemperaturen $< 0^{\circ}\text{C}$, insbesondere $< -20^{\circ}\text{C}$, wie z.B.
Elastomere aus der Reihe der Dienkautschuke, vorzugsweise
15 Polybutadien, Polychloropren, Polyisopren, der Olefin-
kautschuke wie z.B. Ethylenpolymere, Ethylen-Vinylace-
tatcopolymere, Ethylen-Acrylat-Copolymere, EPDM- Kaut-
schuke, der Silikonkautschuke oder Acrylatkautschuke,
vorzugsweise Homo- oder Copolymere von Acrylsäurealkyl-
20 estern mit bis zu 12 C-Atomen in der Estergruppe, die zu
möglichen Vernetzung mit polyfunktionellen ungesättigten
Monomeren copolymerisiert werden können. Bevorzugte
Kautschukkomponenten sind Polybutadiene sowie deren
Copolymere mit Styrol oder Acrylnitril, sowie Acrylat-
25 kautschuke. Die Elastomeren können unvernetzt, teilver-
netzt oder hochvernetzt vorliegen. Besonders bevorzugt
sind wenigstens bis zu 20 %, insbesondere 50 %, teilver-
netzte Elastomere.

30 Besonders bevorzugt sind Elastomere, die eine durch-
schnittliche Teilchengröße von 0,05 bis 8 μm (d_{50} -Wert)
vorzugsweise von 0,08 bis 1 μm aufweisen. Die Teilchen-
größe wird bestimmt durch Ultrazentrifugenmessung.

35

Le A 23 711

Insbesondere geeignete Kautschuke sind Polybutadiene oder
5 deren Copolymerisate mit Teilchengrößen von 0,09 bis
0,6 μm und Gelgehalten >50 Gew.-% sowie Alkylacrylatkaut-
schuke mit Teilchengrößen von 0,09 bis 0,6 μm und Gelge-
halten >20 Gew.-%, vorzugsweise >80 Gew.-%; letztere sind
dann besonders vorteilhaft, wenn sie eine sogenannte
10 Kern-Mantel-Struktur aufweisen, d.h. sie enthalten einen
Kern aus acrylatkautschukfremden Polymerisat. Dieser Kern
ist von einer Hülle aus vernetztem Alkylacrylatkautschuk
umgeben, auf die dann die Monomeren (I), gegebenenfalls
in Kombination mit anderen Monomeren, aufgepfropft
15 werden.

Bevorzugte erfindungsgemäße Pfropfcopolymerisate besitzen
eine teilchenförmige Gestalt mit einer Teilchengröße (d_{50})
von 0,05 bis 8 μm , sind wenigstens partiell vernetzt und
20 leiten sich von Dien- oder den oben genannten Alkylacry-
latkautschuken ab.

Die erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate werden herge-
stellt, indem wenigstens ein Monomer (I) gegebenenfalls
25 in Kombination mit anderen ethylenisch ungesättigten
Monomeren, radikalisch in Gegenwart eines Elastomeren
pfropfcopolymerisiert wird.

Bei diesem Verfahren können zur Pfropfcopolymerisation
30 unvernetzte oder wenigstens partiell vernetzte Kautschuke
eingesetzt werden; wenn man unvernetzte Kautschuke ein-
setzt, so kann die Pfropfcopolymerisation so durchgeführt
werden, daß während der Pfropfung auch eine Vernetzung der
Kautschuke in gewünschtem Maß stattfindet.

35

0208187

Die Pfropfung kann bei Temperaturen von 20°C bis 170°C,
5 vorzugsweise von 50°C bis 100°C, durchgeführt werden. Das
Verfahren läßt sich in Masse, in Lösung, in Dispersion
oder Suspension durchführen. Bevorzugt ist die Disper-
sions-, Fällungs- und Suspensionspolymerisation; ein
besonders bevorzugtes Verfahren stellt die Emulsionspoly-
10 merisation dar. Die Polymerisationsverfahren lassen sich
in organischen Medien oder in wäßrigen Medien durchführen.
Wird die bevorzugte Emulsionspolymerisation zur Herstellung
der erfindungsgemäßen Pfropfcopolymerisate durchgeführt,
so arbeitet man vorteilhaft unter Vorlage einer Emulsion
15 eines Kautschuks, dessen Emulsionsteilchengröße im Sinne
der Erfindung liegt, andererseits können auch die Kaut-
schukteilchen vor oder nach der Pfropfcopolymerisation
durch bekannte Agglomerationsverfahren zu einer ge-
wünschten Teilchengröße vergrößert werden.

20 Die Pfropfung wird radikalisch durchgeführt; das kann
durch die Mitverwendung von radikalerzeugenden Initiatoren
wie Peroxiden, Azoverbindungen, Hydroperoxiden oder Per-
estern durchgeführt werden. Weiterhin lassen sich so ge-
nannte Regler mitverwenden wie z.B. Mercaptane. Bei der
25 Dispersion- oder Suspensionspolymerisation werden übli-
cherweise Hilfsstoffe wie bekannte Dispergier-, Suspen-
diermittel oder Emulgatoren verwendet. Arbeitet man bei
der Pfropfung in Medien, so sollte bei pH-Werten von 12
30 bis 2 pfropfcopolymerisiert werden.

Die Polymerisationsverfahren können batchweise, diskon-
tinuierlich oder vollkontinuierlich durchgeführt werden.

35

Le A 23 711

0208187

- 5 Dabei werden die Monomeren (I), gegebenenfalls in Mischung mit anderen Monomeren, radikalisch in Gegenwart der elastomeren Pfropfgrundlage pfropfcopolymerisiert. Dabei wird wenigstens ein Teil der Monomeren auf das Elastomer gepfropft. Diese Pfropfung ist mengenmäßig in weiten Bereichen der Pfropfausbeute oder des Pfropfgrades bestimmt.
- 10 Unter den erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisaten werden daher Produkte verstanden, die Pfropfcopolymere und Homo- oder Copolymerisate der aufzupfropfenden Monomeren enthalten.
- 15 Nach der Pfropfpolymerisation lassen sich die Polymerisate nach herkömmlichen Verfahren aufarbeiten, wie z.B. durch Filtration, Koagulation, Sprühtrocknung und Ausdampfen. Insbesondere geeignet ist eine Aufarbeitung bei pH-Werten von <7. Eine derartige Aufarbeitungskontrolle erübrigt
- 20 sich, wenn bereits die Pfropfung bei pH-Werten <7, vorzugsweise 4 bis 6, eingestellt werden. Vor weiterer Verarbeitung können den Pfropfpolymerisaten Füllstoffe, Stabilisatoren, Weichmacher, Pigmente, Antioxidanzien zugeführt werden, je nachdem für welche technische Anwendung die
- 25 Polymerisate vorgesehen sind.
- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Polyamidformmassen, die die erfindungsgemäßen Pfropfcopolymerisate enthalten.
- 30 Solche Formmassen zeichnen sich in Abhängigkeit von Modifikatorgehalt durch ein überraschend gutes Zähbruchverhalten bei tiefen Temperaturen aus; ein Rückgang der Zähigkeitseigenschaften tritt erst unterhalb einer Temperatur
- 35 von -40° C auf.

5 Gegenüber bereits bekannten Formmassen aus Polyamiden und
Pffropfcopolymerisaten mit eingebauten Urethangruppen, aber
aus unterschiedlicher chemischer Struktur als die Monome-
ren der Formel (I), besitzen die erfindungsgemäßen Form-
massen verbessertes Fließverhalten und erhöhte Thermosta-
10 bilität bei Verarbeitung. Ein weiterer Gegenstand der Er-
findung sind somit thermoplastische Polyamidformmassen
aus:

15 A. 65 bis 97, vorzugseise 70 bis 95, besonders bevorzugt
aus 75 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A
und B, wenigstens eines Polyamids und aus

20 B. 3 bis 35, vorzugsweise 5 bis 30, besonders bevorzugt
10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A und
B, eines vorgehend beschriebenen erfindungsgemäßen
teilchenförmigen Pffropfcopolymerisates.

25 Als Polyamide A eignen sich alle thermoplastischen Poly-
amide, vorzugsweise teilkristalline Polyamide. So können
als teilkristalline Polyamide für die erfindungsgemäßen
Formmassen, Polyamid 6, Polyamid 66 oder deren Copolyamide
eingesetzt werden. Weiterhin kommen teilkristalline
Polyamide in Betracht, deren Säurekomponente ganz oder
teilweise aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure
und/oder Korksäure und/oder Sebacinsäure und/oder
30 Azelainsäure und/oder Adipinsäure und/oder Cyclohexan-
dicarbonsäure, der Diaminkomponente ganz oder teilweise
aus m- und/oder p-Xylylendiamin und/oder Hexamethylen-
diamin und/oder 2,2,4-Trimethylenhexamethyldiamin
und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin und/oder
35 Isophorondiamin besteht.

5 Außerdem sind Polyamide geeignet, die teilweise aus Lactamen mit 6 bis 10 C-Atomen und unter Mitverwendung einer oder mehrerer der obengenannten Ausgangskomponenten hergestellt worden sind.

10 Besonders bevorzugte teilkristalline Polyamide sind Polyamid 6 und Polyamid 66 oder Mischungen daraus.

15 Die thermoplastischen Polyamide sollen vorzugsweise eine relative Viskosität (gemessen an einer 1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C) von 2,0 bis 5,0, bevorzugt von 2,5 bis 4,0 aufweisen.

20 Die erfindungsgemäßen Polyamidformmassen können übliche Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe, Flammenschutzmittel, Konservierungsstoffe sowie Farbstoffe enthalten.

25 Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf die verstärkten Formmassen, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe, enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Feldspat, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

30 Die mit Flammenschutzmitteln ausgerüsteten Formmassen können diese Additive in einer Konzentration von im allgemeinen weniger als 30 Gew.-%, bezogen auf die flammgeschützten Formmassen enthalten und eine ausreichende Flammfestigkeit aufweisen.

35

5 Es kommen alle bekannten Flammenschutzmittel infrage, wie
z.B. Melamin und dessen Salze, wie Melamincyanurat oder
Melaminsulfat, oder roter Phosphor.

10 Die Herstellung der Formmassen kann in üblichen Misch-
aggregaten, wie Walzen, Knetern, Ein- und Mehrwellen-
extrudern, erfolgen.

15 Wenn auch in den meisten Fällen sämtliche Komponenten
zweckmäßigerweise in einem Schritt gemischt werden, so
kann es für manche Verfahrensabläufe empfehlenswert sein,
die Komponenten erst nacheinander zu mischen.

20 So können die erfindungsgemäßen Formmassen auf den
genannten Mischaggregaten hergestellt werden, indem die
beiden Komponenten A und B gemeinsam aufgeschmolzen und
homogenisiert werden oder indem das Pffropfpolymerisat B
in die Schmelze des Polyamids A eingearbeitet wird.

25 Die Temperatur bei der Herstellung der Mischungen sollte
mindestens 10°C und zweckmäßig höchstens 80°C oberhalb des
Schmelzpunktes des Polyamids liegen.

30 Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch eine
ausgezeichnete Zähigkeit und ein sehr gutes Fließverhalten
aus.

35 Vor allem wegen dieser Eigenschaften eignen sich die er-
findungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Spritzguß-
und Extrusionsformkörper, vor allem im Kfz-Bereich für
Stoßfänger, Karosserieteile.

0208187

Beispiele

5

A. Verwendete Komponenten /

Erfindungsgemäße Pffropfpolymerisate

- 10 I. Polyamid-6 mit einer relativen Viskosität (gemessen an einer 1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C) von 3,0
- 15 II. Polyamid-66 mit einer relativen Viskosität von 3,0, gemessen wie bei I
- III. Polyamid aus Isophthalsäure und Hexamethyldiamin (η_{rel} 2,68 gemessen wie bei I)
- 20 IV. Pffropfcopolymerisate:
- IV.1 Pffropfgrundlagen:
- IV.1.1 Polybutadien mit einer mittleren Teilchengröße von 0,4 μm (d_{50} -Wert) und einem Gelgehalt von 87 Gew.-% in Form einer wäßrigen Emulsion mit einem Polymerfeststoffgehalt von 49 Gew.-%.
- 25
- IV.1.2 Polybutylacrylat mit einer mittleren Teilchengröße von 0,45 μm (d_{50} -Wert) und einem Gelgehalt von 85 Gew.-% (der Gelgehalt wurde durch Copolymerisation mit Triallylcyanurat als vernetzendes Comonomer eingestellt). Der Kautschuk liegt in Form einer wäßrigen Emulsion mit einem Polymerfeststoffgehalt von 37 Gew.-% vor.
- 30
- 35

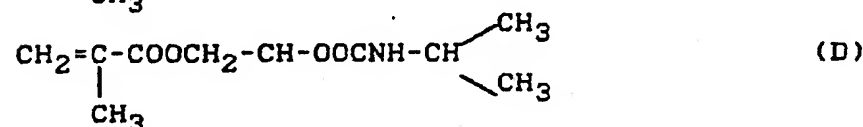
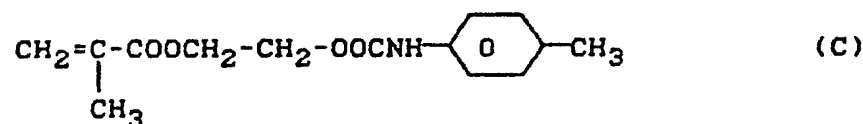
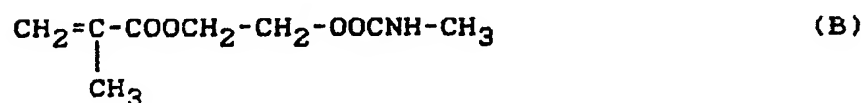
0208187

IV.1.3 Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetatgehalt von 30 Gew.-%, das Polymer ist löslich in organischen Flüssigkeiten und besitzt keinen Gelgehalt. Das Polymer liegt in Form einer wäßrigen Emulsion vor; die Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 37 Gew.-%

IV.2 Monomere zur Pfropfung:

Als Monomere werden folgende Verbindungen eingesetzt:

N-Vinyl-methylurethan (A) (Vergleich)



Beispiele 1-10

In einem Reaktor werden 2416 Gew.-Teile des Kautschuklatex IV.1.1 und 850 Gew.-Teile Wasser vorgelegt. Nach Aufheizen auf 65°C wird die Polymerisation durch Zusatz von 3,4 Gew.-Teilen Kaliumperoxidisulfat, gelöst in 100 Gew.-Teilen Wasser, gestartet.

0208187

5 Im Anschluß daran werden folgenden Mengenströme innerhalb von 4 Stunden bei 65°C gleichmäßig in den Reaktor eindosiert.

Monomere: 300 Gew.-Teile
 Emulgator: 410 Gew.-Teile Wasser
 10 22 Gew.-Teile Na-Salz der disproportionierten Abietinsäure
 22 Gew.-Teile in-Natronlauge

15 Tabelle 1: Pfropfpolymerisate

Beispiel	Gew.-Teile Monomere
IV.1	300 Methylmethacrylat (Vergleich)
IV.2	293 Methylmethacrylat (Vergleich)
	7 A
20 IV.3	293 Methylmethacrylat
	7 B
IV.4	293 Methylmethacrylat
	7 C
IV.5	293 Methylmethacrylat
25	7 D
IV.6	216 Styrol
	84 Acrylnitril (Vergleich)
IV.7	211 Styrol
	82 Acrylnitril (Vergleich)
30	7 A
IV.8	211 Styrol
	82 Acrylnitril
	7 D
IV.9	291 Methylmethacrylat
35	9 B
IV.10	285 Methylmethacrylat
	15 B

Le A 23 711

0208187

5 Nach Zudosierung der in der Tabelle 1 aufgeführten Monome-
ren wird noch 4 Stunden bei 65°C nachgeheizt. Anschließend
stabilisiert man die Emulsion mit 1,6 Gew.-Teilen, bezogen
auf 100 Gew.-Teilen Pfropfpolymerisat, phenolischer Anti-
oxidantien. Zur Aufarbeitung zu Pulvern werden die Emul-
sionen mittels $MgSO_4$ /Essigsäure-Mischung bei pH-Wert von
10 4 bis 5 koaguliert, gewaschen und getrocknet.

Beispiele 11-13

15 In einem Reaktor werden 5797 Gew.-Teile des Kautschuklatex
1.1.2 und 1000 Gew.-Teile Wasser vorgelegt. Nach Aufhei-
zen auf 70°C wird die Polymerisation durch Zusatz von
4 Gew.-Teilen Kaliumperoxidisulfat, gelöst in 240 Gew.-
Teilen Wasser, initiiert. Im Anschluß daran werden
20 folgende Mengenströme innerhalb von 5 Stunden bei 70°C
gleichmäßig in den Reaktor eindosiert.

Monomere: 920 Gew.-Teile
Emulgator: 792 Gew.-Teile Wasser
14 Gew.-Teile Na-Salz von C_{16-18} -Alkylsul-
25 fonaten

30

35

Tabelle 2: Pffropfcopolymerisate

5

<u>Beispiele</u>	<u>Gew.-Teile</u>	<u>Monomere</u>
------------------	-------------------	-----------------

IV.11	920	Methylmethacrylat (Vergleich)
-------	-----	-------------------------------

10 IV.12	901	Methylmethacrylat
	19	B

IV.12	893	Methylmethacrylat
	27	B

15

Nach Zudosierung der in der Tabelle 2 genannten Monomeren wird noch 4 Stunden bei 70°C nachgeheizt. Anschließend stabilisiert man die Emulsion mit 1 Gew.-Teil, bezogen auf 100 Gew.-Teile Pffropfpolymerisat, phenolischer Antioxidantien. Zur Aufarbeitung zu Pulvern werden die Emulsionen mittels MgSO₄ bei pH-Werten um 5 koaguliert, gewaschen und getrocknet.

25

Beispiele 14-15

In einem Reaktor werden 5799 Gew.-Teile des Kautschuklatex IV.1.3 und 1000 Gew.-Teile Wasser vorgelegt. Nach Aufheizen auf 80°C wird die Polymerisation durch Zusatz von 4 Gew.-Teilen Azoisobuttersäurenitril und 1 g Lauroylperoxid, gelöst in 10 Gew.-Teilen der Monomerkombinationen

35

Le A 23 711

0208187

5 nach Tabelle 3, gestartet. Im Anschluß daran wird folgen-
der Mengenstrom innerhalb von 5 Stunden bei 70 bis 80°C
gleichmäßig in den Reaktor eindosiert:

Monomer: 920 Gew.-Teile
4 Gew.-Teile Azoisobuttersäurenitril

10

Tabelle 3: Pffropfpolymerisate

Beispiele	Gew.-Teile	Monomere
-----------	------------	----------

15	IV.14	901 Methylmethacrylat 19 B
----	-------	-------------------------------

	IV.15	901 Methylmethacrylat 19 C
--	-------	-------------------------------

20

Nach Zudosierung wird 6 Stunden bei 80°C nachgerührt.
Anschließend koaguliert man bei pH-Werten von 7 mit
25 NaCl/CaCl₂-Gemisch, filtriert, säubert durch Waschen mit
Wasser und trocknet.

Die erfindungsgemäßen Pffropfpolymerisate lassen sich zu
den Vergleichsprodukten, besonders gut aus wäßrigen
30 Emulsionen isolieren; bei der Trocknung und Entwässerung
durch technische Aggregate weisen sie außerdem ein verbes-
sertes Entwässerungsverhalten auf. Besonders vorteilhaft
ist ihr Einsatz in Abmischung mit Polyamiden.

35

Le A 23 711

B. Herstellung und Prüfung der Polyamidformmassen

5

Beispiele 17-30

Auf einen kontinuierlich arbeitenden Doppelwellenextruder wurden die Komponenten aufgeschmolzen und homogenisiert.

10 Die Zylindertemperaturen wurden so gewählt, daß die in der Tabelle 4 angegebenen Massetemperaturen eingehalten wurden. Der Schmelzstrang wurde vor dem Austritt aus der Düse entgast, in Wasser abgekühlt, granuliert und getrocknet.

15 Von den Formmassen wurden auf einer Spritzgußmaschine ASTM-Stäbe hergestellt. Geprüft wurde die Kerbschlagzähigkeit nach Izod bei verschiedenen Temperaturen und daraus der Spröd/Zäh-Übergang ermittelt. Weiterhin wurde die Fließlänge bestimmt.

20

25

30

35

Tabelle 4: Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen

Beispiele	K o m p o n e n t e		Spröd/Zäh-Übergang (°C)	Fließspirale (cm)
	I/II/III	IV		
	Polyamid	Pfropfprodukt nach		
	Typ	Gew.-% Beispiel	Gew.-%	
18 ¹⁾	I	75	IV.1 25	-30 25
19	I	75	IV.2 25	-55 33
20	I	75	IV.3 25	-55 35
21	I	75	IV.4 25	-50 35
22	I	75	IV.5 25	-55 34
23 ¹⁾	II	70	IV.1 30	-20 35
24	II	70	IV.5 30	-40 39
25 ²⁾	III	80	IV.6 20	-30 26
26 ²⁾	III	80	IV.7 20	-40 28
27 ²⁾	III	80	IV.8 20	-45 33
28 ¹⁾	I	80	IV.11 20	+10 35
29	I	80	IV.12 20	-20 40
30	I	80	IV.13 20	-20 40

1) Vergleichsbeispiele

2) Die Masstemperatur im Extruder und in der Spritzgießmaschine betrug 245°C.

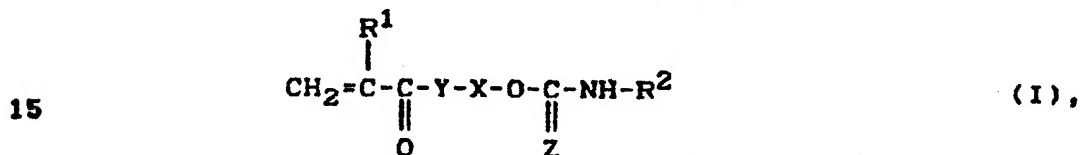
Die übrigen Masstemperaturen betrugen 280°C.

0208187

5 Patentansprüche

1. Pffropfpolymerisate hergestellt aus

- 10 1) einer Elastomerkomponente mit Glasübergangs-
temperaturen < 0° C als Pffropfgrundlage und
- 2) Pffropfmonomeren der allgemeinen Formel I



worin

20 R^1 für H oder einen C_1 - C_4 -Alkylrest,

R^2 für einen C_1 - C_{20} -Alkyl- oder einen C_6 - C_{18} -
Arylrest, der gegebenenfalls mit Alkyl-
gruppen oder O- oder N-haltigen Gruppen
25 substituiert sein kann,

Y für eine -O- oder eine -NH-Gruppe,

30 X für einen C_2 - C_{10} -Alkylenrest,

Z für O oder S, vorzugsweise O,

steht,

35 und gegebenenfalls weiteren olefinisch unge-
sättigten Monomeren.

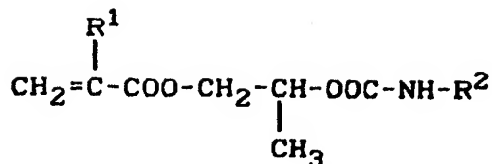
- 5 2. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 1 hergestellt aus
- 8 bis 85 Gew.-% der Pfropfgrundlage 1) und
- 92 bis 15 Gew.-% aufzupfropfenden Monomeren 2),,
- die aus
- 10 0,1 bis 100 Gew.-% aus Monomeren
- der Formel (I) und
- 0 bis 99,9 Gew.-% weiteren olefinsch
- ungesättigten Monomeren bestehen.
- 15 3. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
- gekennzeichnet, daß sie aus
- 50 bis 75 Ges.-% der Pfropfgrundlage 1) und
- 50 bis 25 Gew.-% aufzupfropfenden Monomeren
- hergestellt wurden, die aus
- 20 0,5 bis 20 Gew.-% aus Monomeren der allgemeinen
- Formel (I) und 99,5 bis 80 Ges.-% weiteren α,β -
- ungesättigten Monomeren bestehen.
- 25 4. Propfpolymerisate nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch
- gekennzeichnet, daß als Pfropfmonomere der allge-
- meinen Formel (I) Additionsprodukte aus Hydroxylal-
- kylestern von Acrylsäure oder Methacrylsäure und
- Monoisocyanaten vorzugsweise der allgemeinen Formeln

30

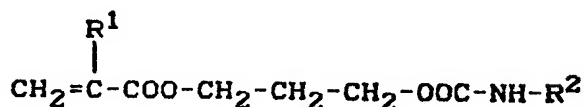
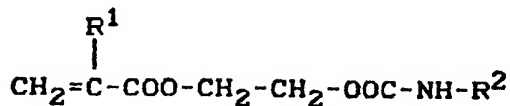
35

0208187

5



10



15

eingesetzt werden, in denen R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, und als weitere Monomere ein Vinyl- oder Vinylidenmonomeres, bevorzugt Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol oder ein Halogenstyrol, Acrylnitril oder Methacrylnitril, ein Acrylsäurealkylester mit bis zu 12 C-Atomen in der Estergruppe sowie ein entsprechendes Methacrylat, Methacrylsäure, Acrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Propylen, Butadien, Chloropren, Vinylchlorid oder Maleinsäureanhydrid eingesetzt wird.

25

30

5. Pfropfpolymerisate nach Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Pfropfmonomeres der allgemeinen Formel I ein Additionsprodukt aus einem Hydroxyalkylester von (Meth)-Acrylsäure und einem Alkylisocyanaten, bevorzugt Ethyl-, Propyl-, Cyclohexyl-, Stearyl- oder tert.-Butylisocyanat eingesetzt wird.

35

6. Pfropfpolymerisate nach Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Pfropfgrundlage ein Elastomeres mit Glasübergangstemperaturen $< 0^\circ\text{C}$, insbeson-

0208187

5 dere $\leq -20^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise ein Polybutadien, Polychloropren, Polyisopren, ein Ethylenpolymeres, Ethylen-Vinylacetatcopolymeres, Ethylen-Acrylat-Copolymeres, ein EPDM-Kautschuk, ein Silikonkautschuk oder Acrylatkautschuk eingesetzt wird.

10 7. Pffropfpolymerisate nach Ansprüchen 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Pffropfgrundlage ein Polybutadien oder ein Butadien-Copolymerisat mit Teilchengrößen von 0,09 bis 0,6 μm und einem Gelgehalt >50 Gew.-% oder ein Alkylacrylatkautschuk mit Teilchengrößen von 0,09 bis 0,6 μm und einem Gelgehalt >20 Gew.-%, vorzugsweise >80 Gew.-%, und vorzugsweise einer sogenannten Kern-Mantel-Struktur eingesetzt wird.

20 8. Thermoplastische Formmassen aus

A. 65 bis 97 Gew.% Polyamid und

B 3 bis 35 Gew.-% eines teilchenförmigen Pffropfpolymerisates nach Ansprüchen 1 - 7.

25

9. Formmassen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 70 bis 95, bevorzugt aus 75 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A und B, der Komponente A und 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf A und B, teilchenförmigen Pffropfcopolymerisates nach den Ansprüchen 1 - 7 bestehen.

30

10. Formmassen nach Ansprüchen 8 -9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A eine Teilchengröße (d_{50}) von 0,05 - 8 μm aufweist.

35